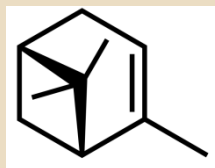
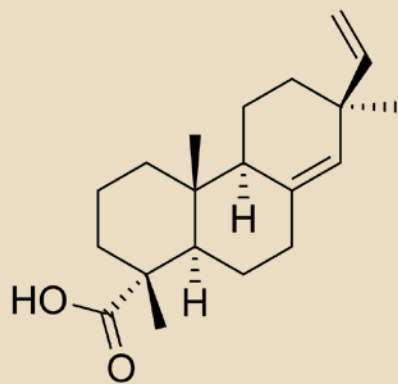


Εκχυλίσματα του ξύλου: ορισμός · χημεία · ρόλος



Γιώργος Μαντάνης FIAWS, PhD

Εργαστήριο Επιστήμης & Τεχνολογίας Ξύλου
Τμήμα ΔΕΞΥΣ · Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Χαρακτηριστικά των εκχυλισμάτων

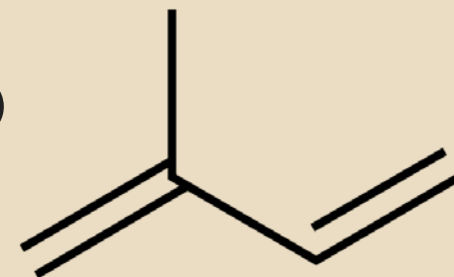


- Μη δομικά συστατικά του ξύλου
- Μπορούν να εκχυλιστούν με κοινούς διαλύτες, π.χ. αιθέρα, τολουόλιο, ακετόνη, αιθανόλη, νερό
- Συνήθως ολιγομερείς ενώσεις ($< C_{40}$)
- Τυπικά σε μικρό ποσοστό (1-5%) του ξύλου
- Αρκετά εξ' αυτών είναι **δευτερογενείς μεταβολίτες**

Κύριες χημικές ομάδες

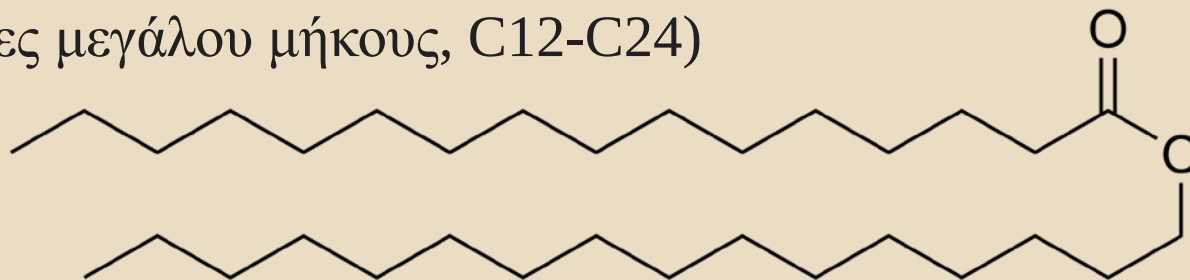
■ Τερπένια και τερπενοειδή

(ενώσεις του ισοπρενίου, χωρίς ή με οξυγονωμένες ομάδες)



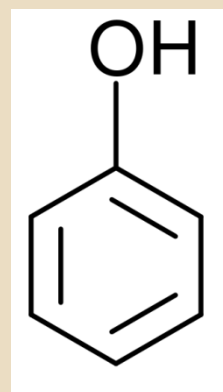
■ Λίπη και κηροί

(αλιφατικές ενώσεις - εστέρες μεγάλου μήκους, C12-C24)



■ Φαινολικές ενώσεις

(αμιγώς προστατευτικές ενώσεις, με έναν ή αρκετούς Ph δακτυλίους)



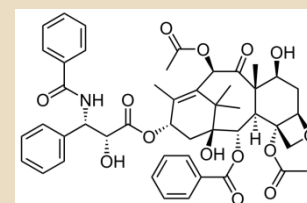
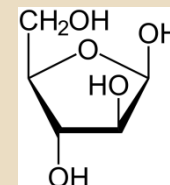
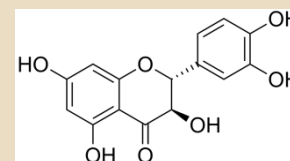
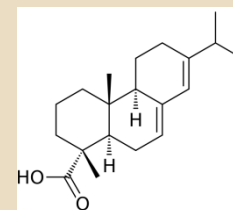
Διάκριση με βάση το φυσικό ρόλο τους



- Αποταμιευτικές
- Προστατευτικές
- Επουλωτικές
- Ορμονικές

Διάκριση με βάση τα **χαρακτηριστικά** τους

- ☐ Πτητικά συστατικά
- ☐ Ρητινώδη συστατικά
- ☐ Φαινολικές ενώσεις
- ☐ Υδατάνθρακες
- ☐ Αζωτούχες ενώσεις
- ☐ Ανόργανες ουσίες

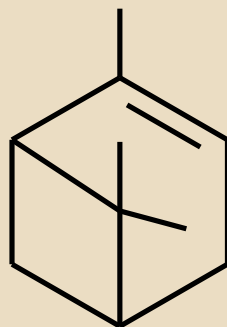


Ca, K, Mg
F, Fe, Mn, Na, P, S

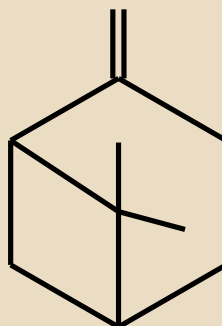
1. ΠΤΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

Ενώσεις *πτητικές* σχεδόν αποκλειστικά στα κωνοφόρα

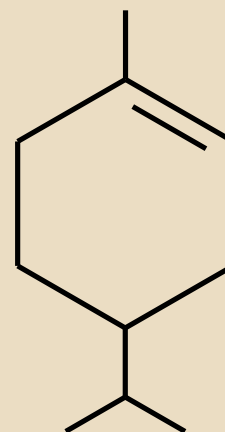
- **Μονοτερπένια** (C_{10}) αιθέρια έλαια (essential oils)



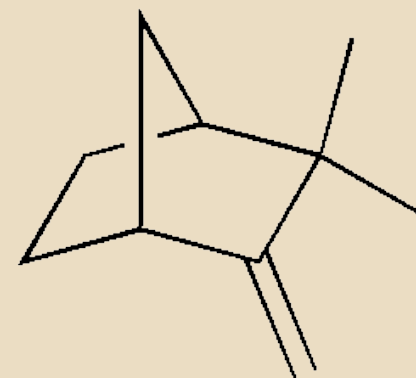
α -Πινένιο



β -Πινένιο



Λεμονένιο



Καμφένιο

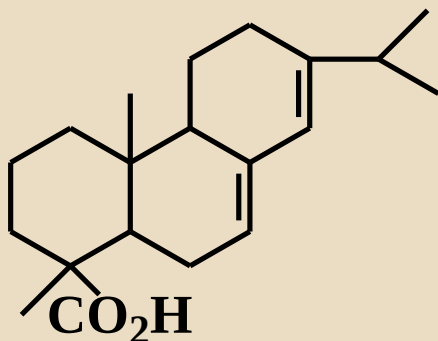
Χρήσεις: τερεβινθέλαιο, αρώματα, φάρμακα, αποσμητικά, κ.ά.

2. ΡΗΤΙΝΩΔΗ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

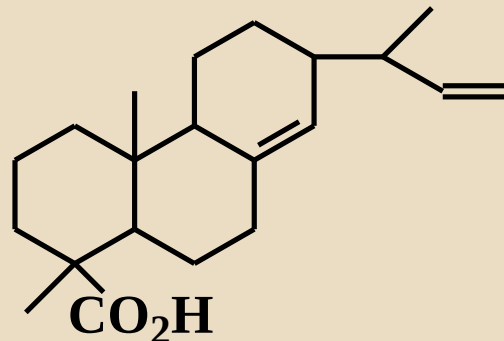
- Ρητινικά οξέα (κυρίως στα κωνοφόρα είδη)

Διτερπένια (C_{20})

(0,2-0,8%)



Αβιετικό οξύ



Πιμαρικό οξύ

Χρήσεις: κολλάρισμα χαρτιού, ρητίνες, άλατα, σαπούνια, λάκες, χημικά

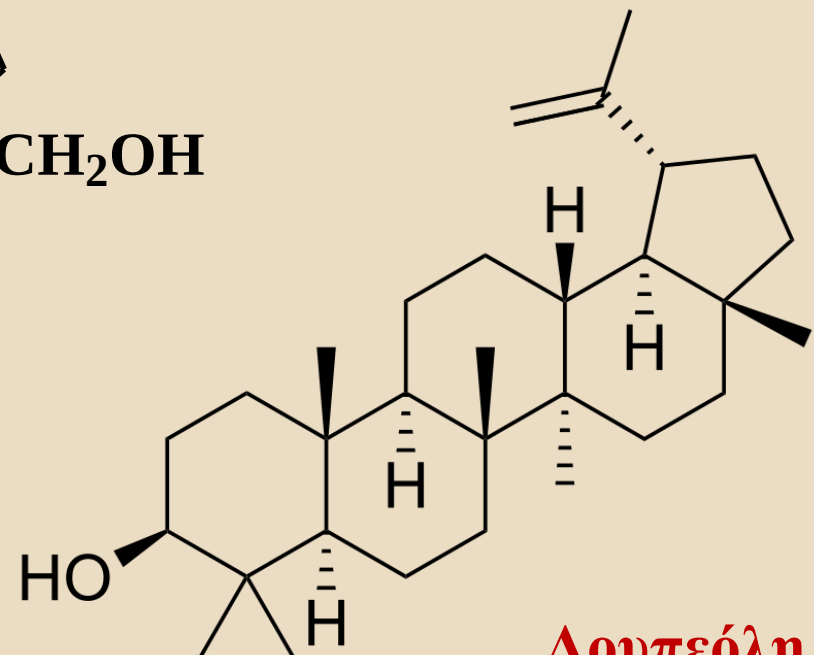
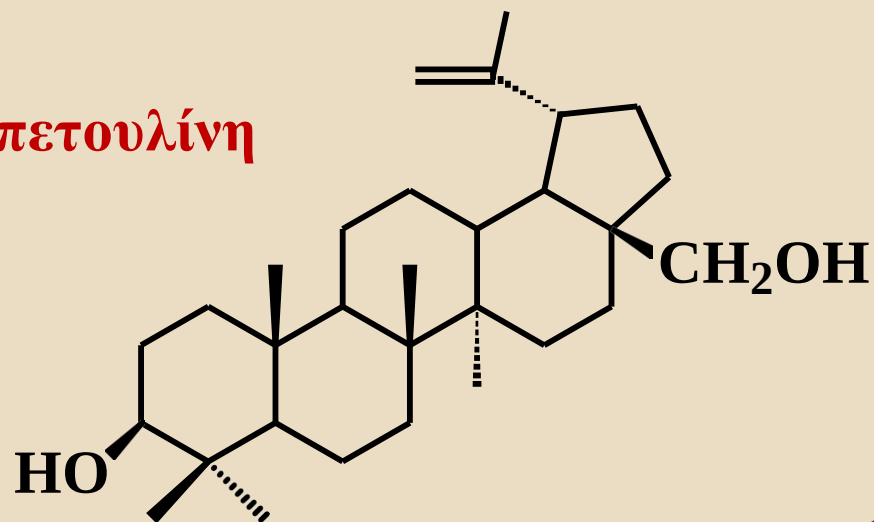
2. ΡΗΤΙΝΩΔΗ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ



▪ Τριτερπένια (C_{30})

(5-30% στο φλοιό σημύδας)

Μπετουλίνη

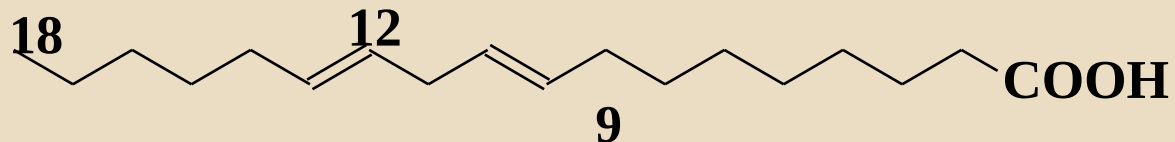


Λουπεόλη

2. ΡΗΤΙΝΩΔΗ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

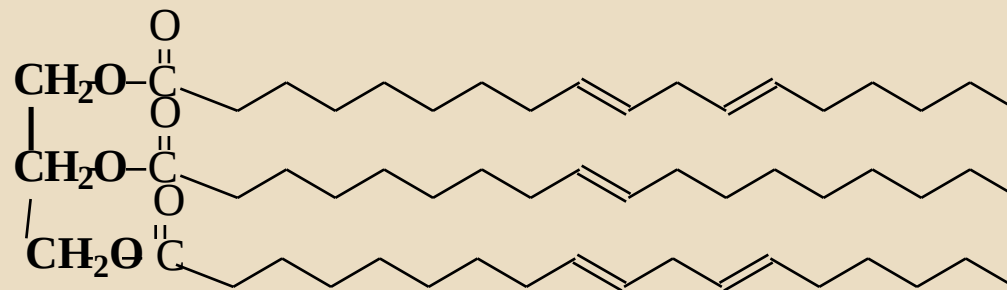


- **Λιπαρά οξέα** (<0,1%): στεαρικό, ελαϊκό, λινολενικό οξύ



Λινελαϊκό οξύ

- **Λίπη** : εστέρες λιπαρών οξέων με γλυκερόλη (0,3-0,4%)



Τριγλυκερίδιο

2. ΡΗΤΙΝΩΔΗ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ



Λιπαρές αλκοόλες (C_{16} - C_{24})

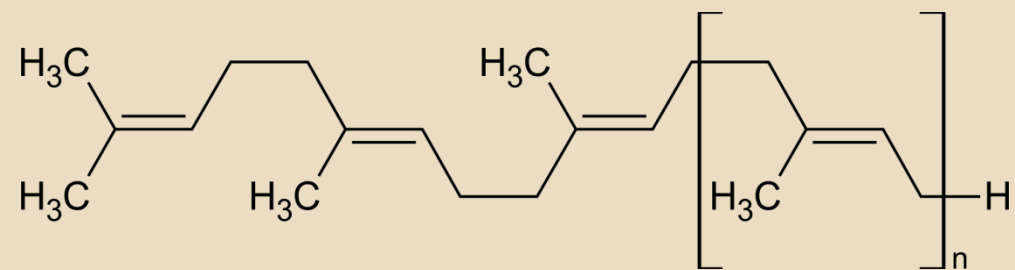
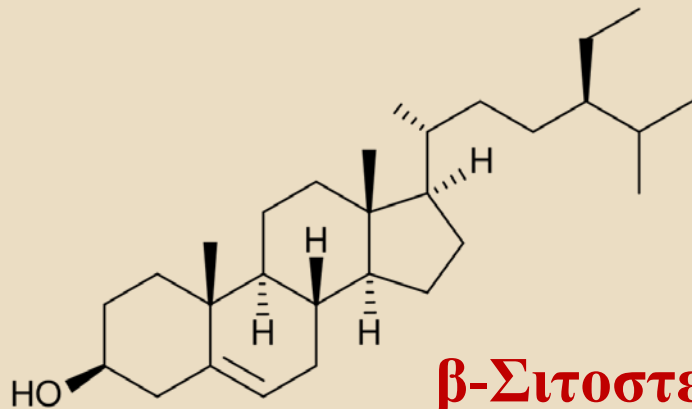
- **Κηροί** (εστέρες με ανώτερες λιπαρές αλκοόλες)



Αλκοόλη

Λιπαρό οξύ

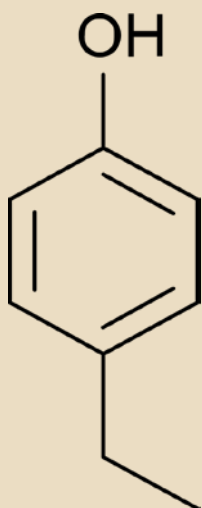
- **Στερόλες** (ασαπωνοποίητα συστατικά) ▪ **Πολυτερπένια**



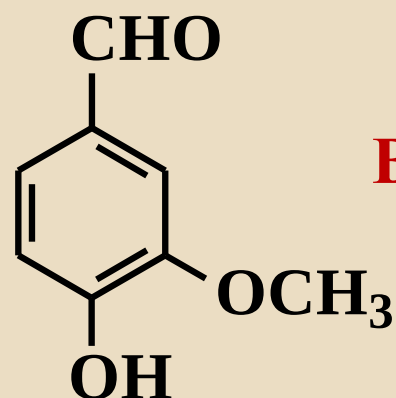
3. ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ



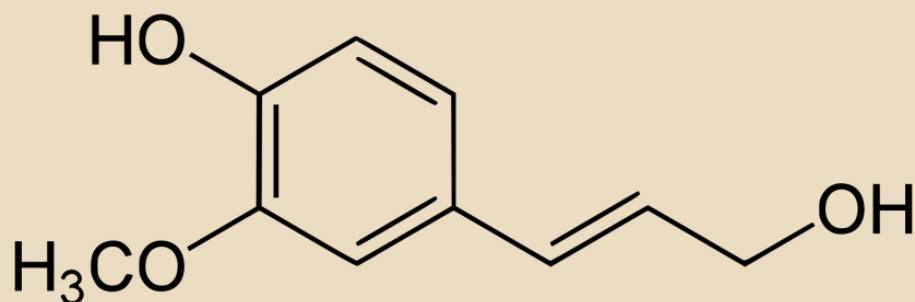
- **Μονοφαινόλες** (υπολείμματα της βιοσύνθεσης της λιγνίνης)



π-Αιθυλοφαινόλη



Βανιλίνη



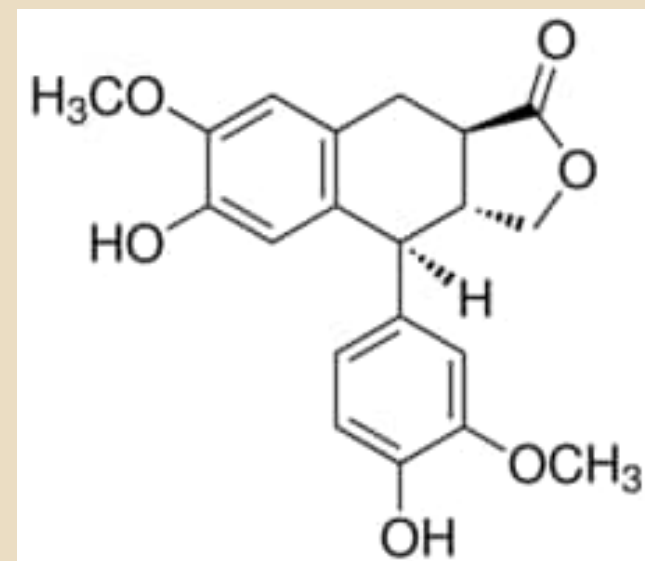
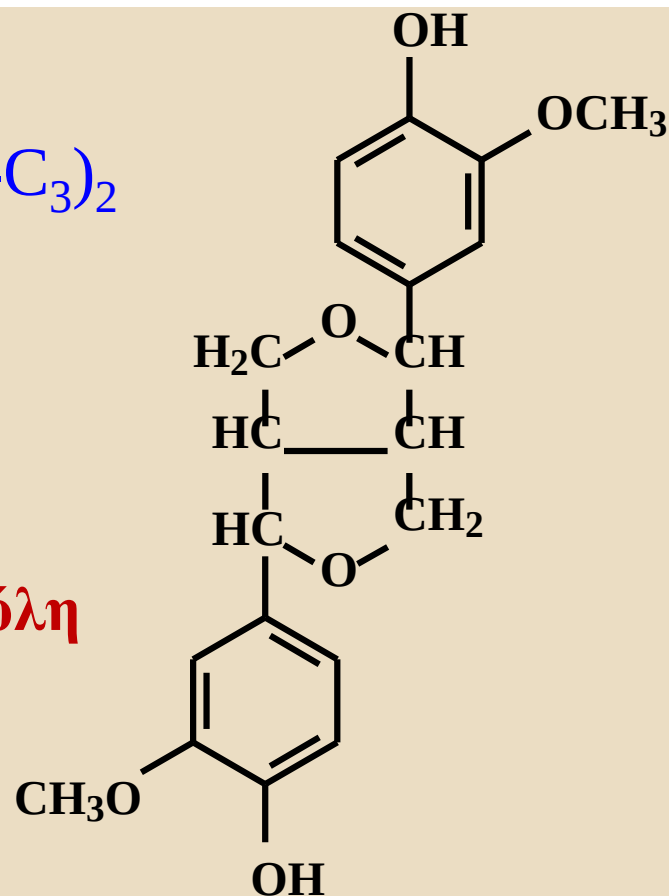
Κωνιφερυλική αλδεϋδη

3. ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ



■ Λιγνάνες σκελετού $(C_6-C_3)_2$

Πινορεσινόλη



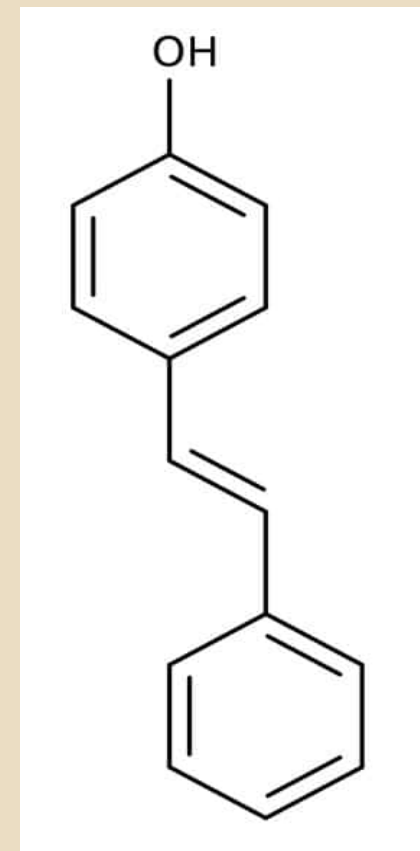
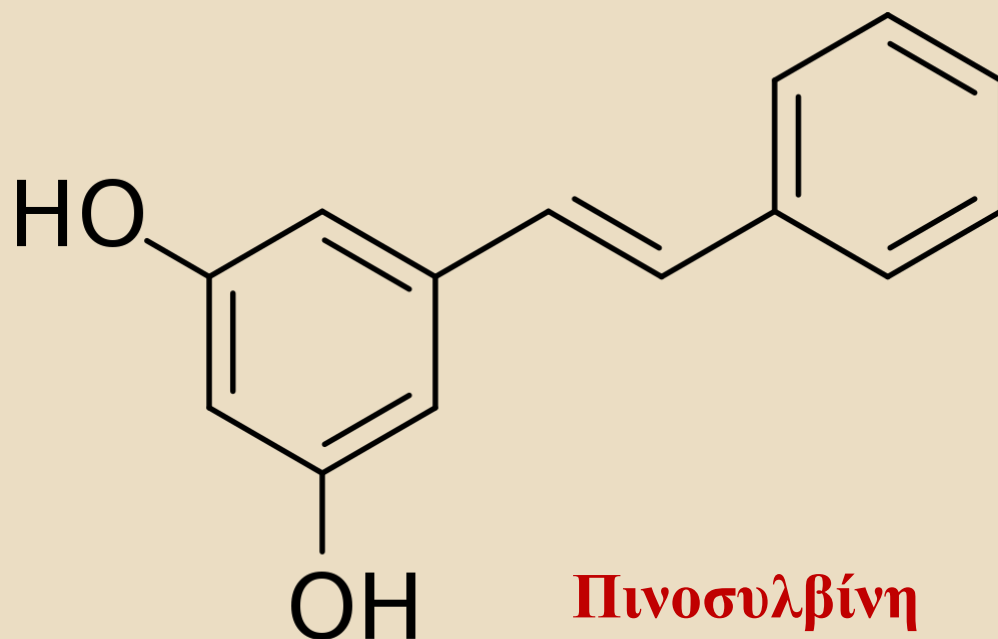
Κωνιδενδρίνη

- Διφαινολικές ενώσεις
- Με προστατευτικές και αντιοξειδωτικές δράσεις

3. ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ



▪ Στιλβένια (σκελετού $C_6-C_2-C_6$)



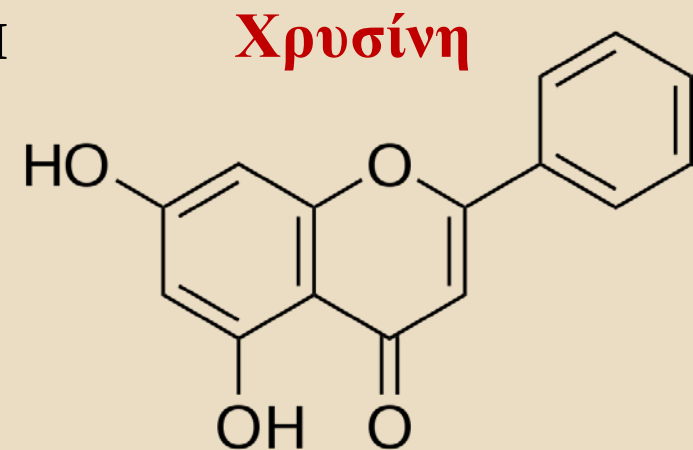
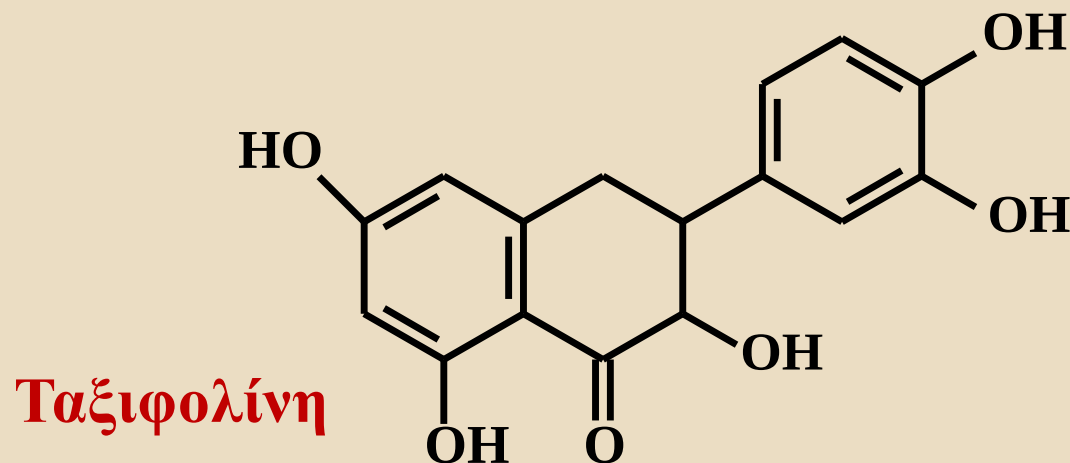
- Τα στιλβένια είναι πολύ τοξικές ενώσεις
- Απαντώνται ιδίως στο εγκάρδιο ξύλο των πεύκων

4-Υδροξυστιλβένιο

3. ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ



■ Φλαβονοειδή (σκελετού $C_6-C_3-C_6$)

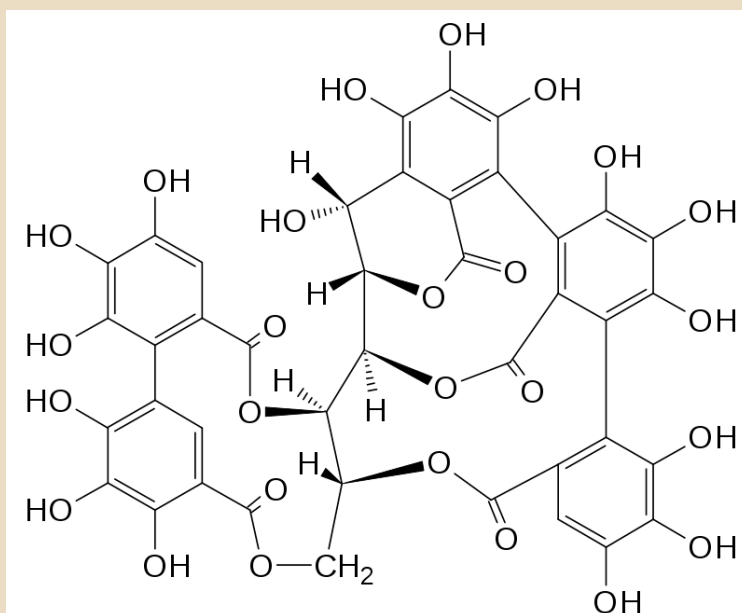


- Από τις πιο άφθονες φαινολικές ενώσεις του ξύλου
- *Flava* στα λατινικά σημαίνει *κίτρινο* χρώμα (είναι χρωστικές ουσίες)
- Είναι προστατευτικές ενώσεις και απαντώνται στο εγκάρδιο ξύλο
- Διακρίνονται σε *φλαβόνες*, *φλαβάνες*, *φλαβονόνες*, *χαλκόνες*

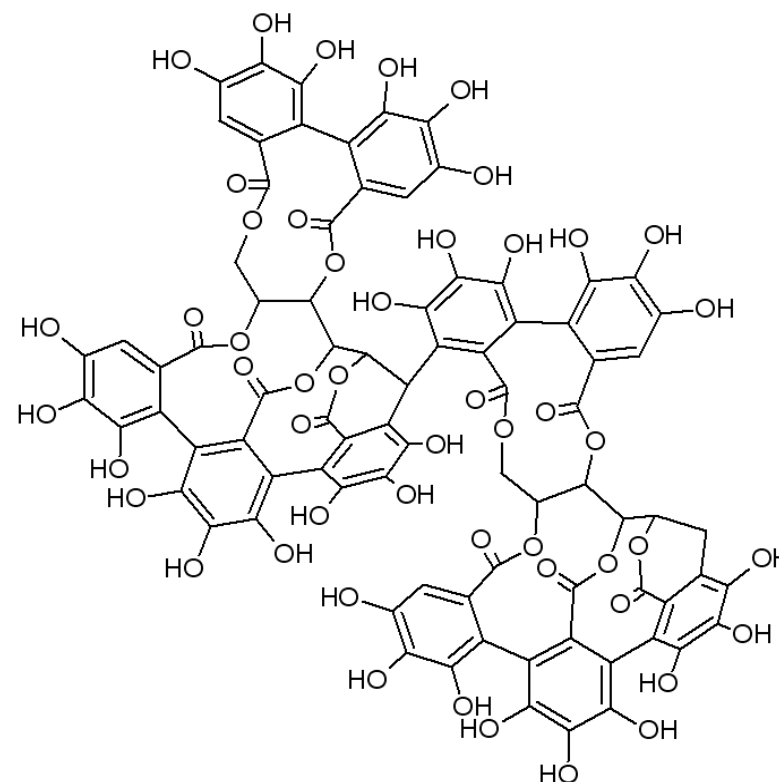
3. ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ



■ Ταννίνες



Κασταλαγίνη / Βεσκαλαγίνη



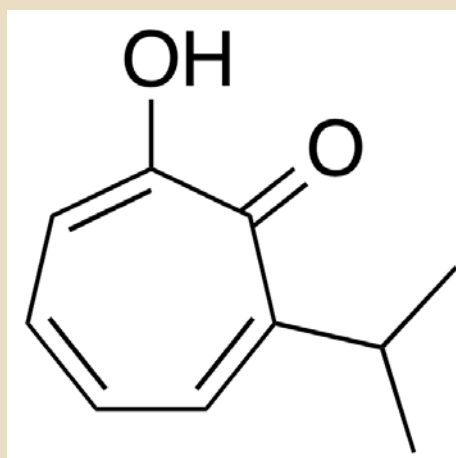
Ρομπουρίνη Α

- Ολιγομερείς χημικές ενώσεις αρκετά περίπλοκες
- *Ελλαγιταννίνες*: υδρολυόμενες ταννίνες στις δρύες, καστανιά, καρυδιά κ.α.
- Πολύτιμες ενώσεις για την οиноποιία (βλ. δρύινα βαρέλια)
- Φαινολικές ενώσεις που προσδίδουν **βιολογική αντοχή** στο ξύλο

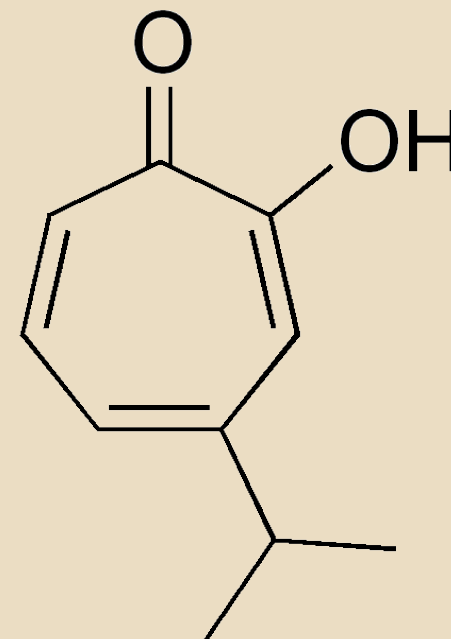
3. ΠΑΡΟΜΟΙΕΣ ΜΕ ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ



▪ Τροπολόνες



α-Τουγιαπλισίνη



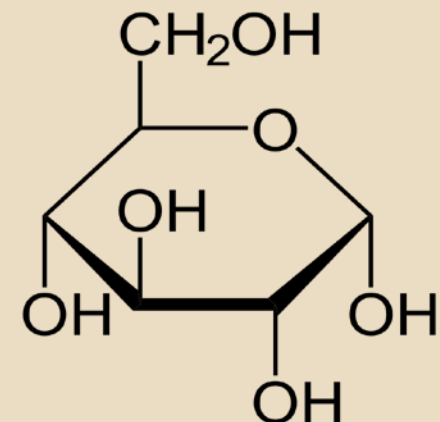
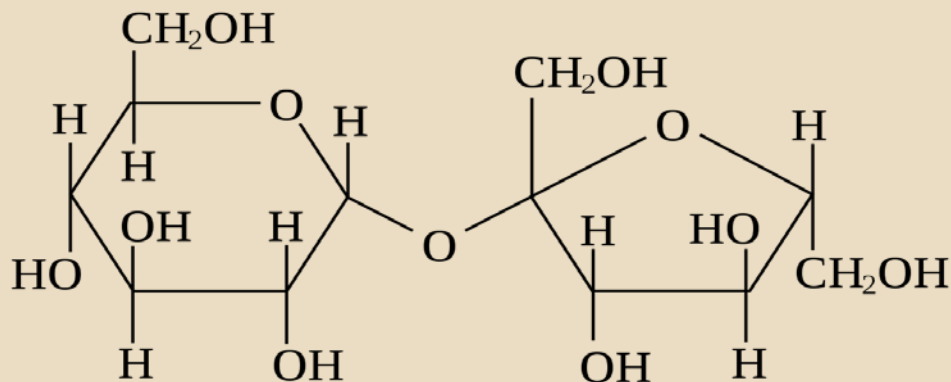
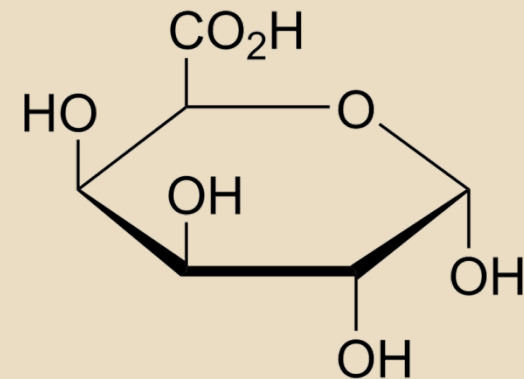
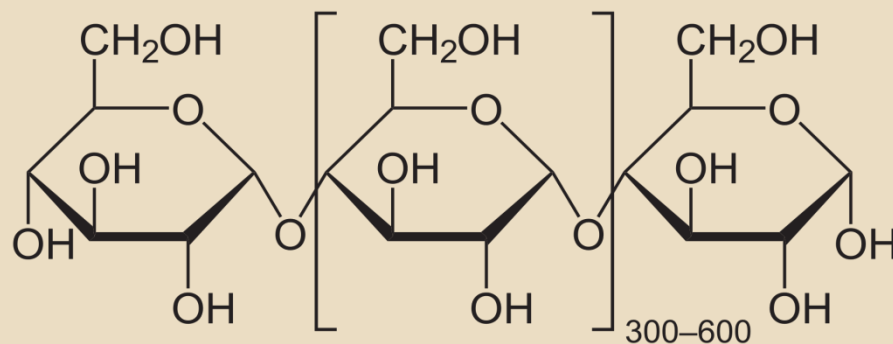
Ινοκιτιόλη

- Εξαιρετικά τοξικές ενώσεις έναντι μυκήτων και βακτηρίων
- Ενώσεις με 7μελή δακτύλιο και οξυγονωμένες ομάδες (-OH, =O)
- Χημικώς οι τροπολόνες υπάγονται στα μονοτερπενοειδή
- Απαντώνται μόνο στα κωνοφόρα είδη, ιδίως σε άρκευθο, τούγια, κυπαρίσσι
- Ενώσεις που προσδίδουν **υψηλή βιολογική ανθεκτικότητα** στο ξύλο

4. ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ



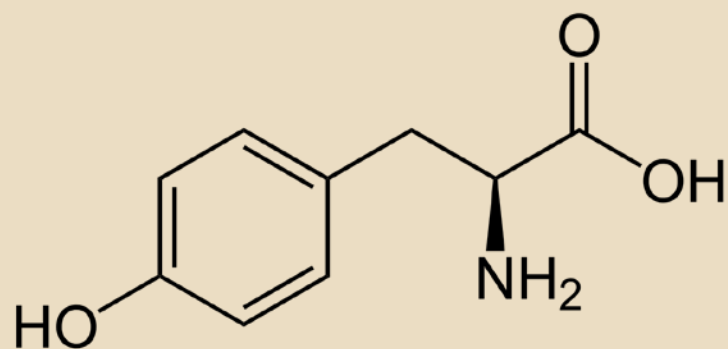
- Άμυλο, σακχαρόζη, γλυκόζη, πηκτίνες, γαλακτόζη κ.ά.



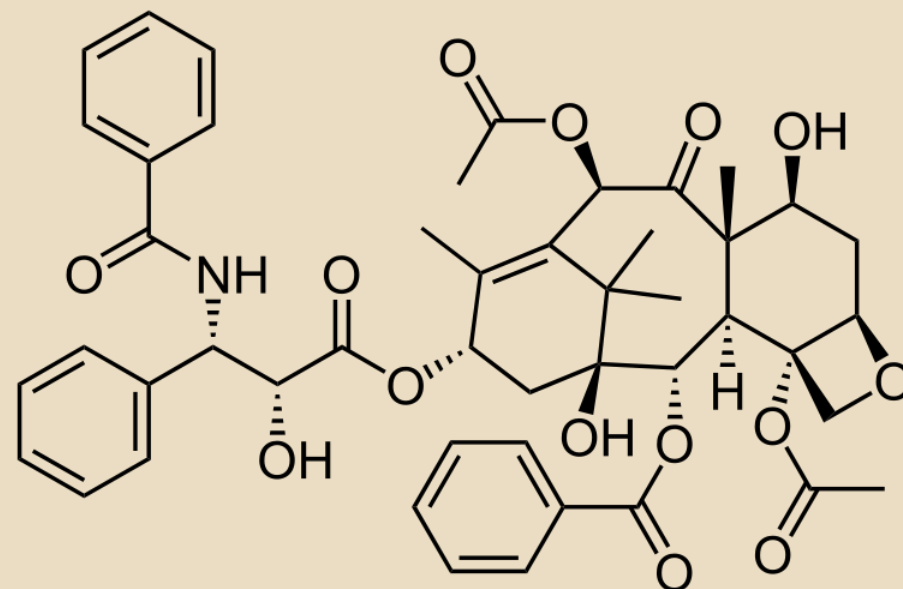
5. ΑΖΩΤΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ



- Πρωτεΐνες
- Αμινοξέα
- Αλκαλοειδή (πολύ σπάνια)
(0,1-0,4%) πολύπλοκες ενώσεις που περιέχουν άζωτο (-N)



Τυροσίνη



Ταξόλη

6. ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ



Σε μικρό ποσοστό (συνήθως $<1\%$) απαντώνται στο ξύλο τα εξής μεταλλικά στοιχεία:

▪ Ασβέστιο (Ca) ▪ Κάλιο (K) ▪ Μαγνήσιο (Mg),
Μαγγάνιο (Mn), Νάτριο (Na), Φώσφορος (P),
Αργίλιο (Al), Σίδηρος (Fe), Πυρίτιο (Si) σε τροπικά είδη

Είναι ενώσεις που συλλέγονται από το έδαφος, έχουν καθοριστική σημασία, και επηρεάζουν στα ζωντανά δέντρα βασικές βιοχημικές και ζωτικές διεργασίες, όπως:

- το σχηματισμό κυτταρικής δομής
- την ωσμωτική δυναμική των κυττάρων
- την οξύτητα (pH) και την ικανότητα αντιστάθμισης
- τις καταλυτικές αντιδράσεις, κ.ά.

Συμπεράσματα (1)

- Υψηλότερο ποσοστό υπάρχει σε εγκάρδιο ξύλο & φλοιό.
- Ο τύπος τους και το ποσοστό τους εξαρτάται από το είδος.
- Αρνητικά επηρεάζουν την χημική πολτοποίηση. Μειώνουν τον ρυθμό αντίδρασης και “χαλάνε” την ποιότητα του πολτού.
- Προκαλούν προβλήματα στο φινίρισμα και τις βαφές, και μπορούν να επηρεάσουν και τη συγκόλληση του ξύλου.

Συμπεράσματα (2)

- Αποτελούνται από μονομερή ή ολιγομερή και η εκχύλισή τους είναι σχετικά εύκολη στο εργαστήριο.
- Απαντώνται σε μικρό ποσοστό στα είδη της εύκρατης ζώνης και σε υψηλότερα ποσοστά στα τροπικά είδη.
- Το ποσοστό τους ποικίλει μεταξύ ειδών, ειδών του ίδιου γένους και ακόμα και εντός των ίδιων δέντρων.
- Ο αριθμός των χημικών ενώσεων των εκχυλισμάτων του ξύλου ανέρχεται σε εκατοντάδες.

Διαφορές κωνοφόρων & πλατύφυλλων



Κωνοφόρα:

- Μεγάλο κλάσμα από ρητινικά οξέα (40-45%)
- Μονοτερπένια (αιθέρια έλαια): πτητικά, έντονα, χαρακτηριστικά
- Φαινολικές ενώσεις, ιδίως **στιλβένια**

Πλατύφυλλα:

- Δεν υπάρχουν ρητινικά οξέα, ούτε και αιθέρια έλαια
- Μεγάλο κλάσμα αποτελούν τα λιπαρά οξέα (60-90%)
- Φαινολικές ενώσεις· αρκετά είδη με **ταννίνες** (δρυς, καστανιά)
- Χαρακτηριστικά **κόμμεα** (*gums*) στα τροπικά πλατύφυλλα είδη

Βιβλιογραφία: Φιλίππου, Ι. (2014). “Χημεία και Χημική Τεχνολογία Ξύλου”, Εκδόσεις Γιαχούδη
Cole, B. (2010). “Wood extractives”. Dept. of Chemistry, University of Maine, USA
Sjöström, E. (1981). “Wood Chemistry”. Academic Press, New York, USA, pp. 83-97